الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية

مديرية التربية لولاية تلمسان — ثانويات ولاية تلمسان

امتحان بكالوريا تجريبي التعليم الثانوي — دورة ماي 2021

الشعبة : تقني رياضي

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق) — المدة : **04** سا و**30**د

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين :

الموضوع الأول

يحتوي الموضوع الأول على (04) صفحات (من الصفحة 1 من 7 إلى الصفحة 4 من 7)

التمرين الأول:

I. ألسان كثافته البخارية بالنسبة للهواء d=1,93.

1. أوجد صيغته المجملة و صيغه الممكنة.

2. لتكن A،B و C مماكبات هذا الألسان حيث:

$$(A) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (D) + CO_2 + H_2O$$

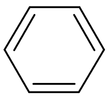
$$(B) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (E) + CO_2 + H_2O$$

$$(C) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} 2(F)$$

- إذا علمت أن المركب (D) يتفاعل مع DNPH و لا يرجع محلول فهلينغ.
- أوجد صيغ المركبات A،B ،C ،D ،E و F .

II. يدخل المركب (F) في صناعة دواء (الأيبوبروفين Ibuproféne) يستعمل لعلاج الألم والحمى والالتهاب.

1. $(F) + PCl_5 \longrightarrow (G) + POCl_3 + HCl$

2. (G) +  $\xrightarrow{AlCl_3} (H) + HCl$

3. $(H) \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} (I)$

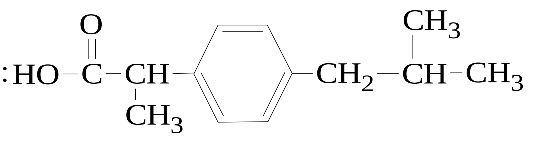
4. $(I) \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} (J) + H_2O$

5. $(J) + HBr \longrightarrow (K)$

6. $(K) + Mg \xrightarrow{R-O-R} (L)$

7. $(L) + CO_2 \xrightarrow{H_2O} (M) + MgBr(OH)$

8. $(A) + HCl \xrightarrow{uv} (N)$

9. $(M) + (N) \longrightarrow$ (Q):Ibuproféne :  + HCl

1. جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات (G)، (H)، (I)، (J)، (K)، (L)، (M) و (N) .
2. لتحضير بوليمير مهم في الصناعة نتبع التفاعلات التالية:

$$(Q): (Ibuprofène) \xrightarrow[OH^-]{\Delta} (R) + CO_2$$

$$(R) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (P_1) + CO_2 + H_2O$$

$$(C) \xrightarrow[\text{ممدد}]{KMnO_4} (P_2)$$

أ) أكتب الصيغ نصف المفصلة لـ (R)، (P_1) و (P_2).

ب) أكتب تفاعل بلمرة المركب (P_1) مع المركب (P_2) .

ج) أحسب درجة البلمرة إذا علمت أن الكتلة المتوسطة للبوليمير هي : $M_{Poly} = 660\,kg/mol$

يعطى: $C = 12g/mol$ $H = 1g/mol$ $O = 16g/mol$

التمرين الثاني:

I. تتكون اليوريا الصلبة $H_2N-CO-NH_{2(S)}$ في الكبد خلال التفاعل التالي:

$$2NH_{3(g)} + CO_{2(g)} \longrightarrow H_2N\text{-}CO\text{-}NH_{2(S)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^0 = -132\,kJ/mol$$

1. أحسب الأنطالبي المعياري لتشكل اليوريا الصلبة $\Delta H_f^0(CH_4N_2O_{(s)})$

علما أن

$\Delta H_f^0(NH_{3(g)}) = -46\,kJ/mol$ $\Delta H_f^0(CO_{2(g)}) = -393\,kJ/mol$ $\Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) = -286\,kJ/mol$

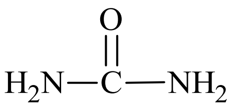
2. تعطى معادلة احتراق اليوريا الصلبة عند $25°C$:

$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_{2(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + N_{2(g)} \qquad \Delta H^0_{Comb}$$

أ) وازن معادلة التفاعل ؟

ب) أحسب أنطالبي الاحتراق للتفاعل السابق (ΔH^0_{Comb})

3. اكتب معادلة تشكيل اليوريا الصلبة $H_2N\text{-}CO\text{-}NH_{2(S)}$ انطلاقا من عناصره الأساسية مأخوذة في الحالة الذرية والغازية باستخدام المخطط الطاقوي .



✍ أحسب أنطالبي تصعيد اليوريا الصلب $\Delta H^0_{Sub}(CH_4N_2O_{(S)})$

يعطى: $\Delta H^°_{Sub}(C_{(s)}) = 717\,kJ/mol$

الرابطة	$H-H$	$N\equiv N$	$O=O$	$N-H$	$C-N$	$C=O$
$\Delta H^°_f\,(kJ/mol)$	-436	-940	-498	-390	-292	-810

4. ماهي الكتلة اللازمة لإحتراق اليوريا لكي تحرر كمية حرارة قدرها $Q = -66{,}57\,kJ$

يعطى: $N = 14g/mol$ $C = 12g/mol$ $H = 1g/mol$ $O = 16g/mol$

5. ماهي درجة الحرارة اللازمة T لكي تصبح أنطالبي الإحتراق $\Delta H_T^0 = -628{,}80\,kJ/mol$

المركب	$CH_4N_2O_{(S)}$	$O_{2\,(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$CO_{2(g)}$	$N_{2\,(g)}$
$C_p\,(J.K^{-1}.mol^{-1})$	93	29,37	75,24	37,45	29,12

.II تعطى القيمة النظرية لأنطالبي إنصهار الماء الجليدي $\Delta H^0_{fus}(H_2O_{(s)}) = 6,01\ kJ/mol$

1. أكتب معادلة الإنصهار موضحا أمامها أنطالبي التفاعل.
2. أحسب الحرارة النوعية (الكتلية) L_{fus} لإنصهار الماء الجليدي.

يعطى: $H = 1g/mol \quad O = 16g/mol$

- للتأكد من قيمة L_{fus} تجريبيا، نضع في مسعر حراري سعته (125J/K) كتلة: $m_1 = 120\,g$ من الماء عند درجة حرارة $T_1 = 25°C$ ثم نضيف قطعة جليد $m_g = 9\,g$ عند $T_2 = 0°C$.

فأصبحت درجة حرارة المزيج $T_{eq} = 19,06°C$.

أ) إستنتج الحرارة النوعية (الكتلية) L_{fus} لإنصهار الجليد

تعطى: $c_{H_2O} = 4,185\,J/g.K$

✍ قارن بين النتيجتين

التمرين الثالث:

.I خلال معايرة محلول حامضي لحمض أميني A بمحلول NaOH بإستعمال *pH metre* تحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول التالي:

$V_{(NaOH)}mL$	0	2	4	6	8	9	10	11	12	14	16	18	20
pH	1,5	1,8	2,2	2,6	3	3,8	8,2	8,9	9,2	9,7	10,1	10,5	11,7

.1 أرسم المنحنى: $pH = f(V_{NaOH})$

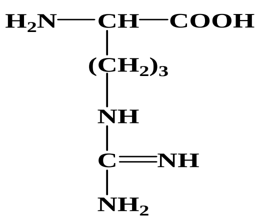
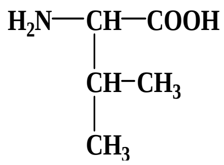
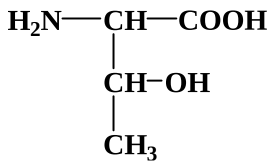
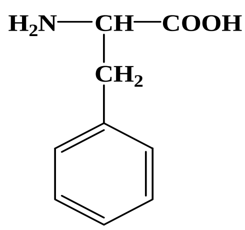
.2 عين بيانيا قيم pHi , pKa_1 , pKa_2 لهذا الحمض الأميني.

.3 إستنتج من **الوثيقة(1)** إسم هذا الحمض.

.4 ماهي الأشكال الأيونية التي يأخذها هذا الحمض الأميني A عند $pH = pKa_1$

- ماهي نسبها؟

الوثيقة (1)

<table>
<tr><td colspan="3">Arg</td><td colspan="2">Val</td><td colspan="2">Thr</td><td colspan="2">Phe</td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>pKa1=2,17</td><td>pKa2=9,04</td><td>pKar=12,48</td><td>pKa1 =2,33</td><td>pKa2=9,62</td><td>pKa1=2,09</td><td>pKa2=9,1</td><td>pKa1=1,83</td><td>pKa2=9,13</td></tr>
</table>

.II رباعي ببتيد P متشكل من أحماض أمينية موجودة في **الوثيقة(1)**

- الحمض الأميني الأول: من جهة $-NH_2$ الحرة هو الحمض الأميني A.
- الحمض الأميني الثاني: يعطي نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتوبروتيك
- الحمض الأميني الأخير: يهاجر نحو القطب الموجب عند pH=8

1. أكتب الصيغة نصف المفصلة للببتيد P وأعط اسمه
2. أكتب صيغة هذا البيبتيد عند pH=10 و pH=13.
3. هل يمكن أن نكشف عن هذا الببتيد بطريقة بيوري؟ علل
4. مثل بإسقاط فيشر الصور D و L لحمض Thr
5. نخضع مزيج من الأحماض الأمينية للهجرة الكهربائية عند pH= 5.6
- وضح بالرسم مواضع الأحماض الأمينية على شريط الهجرة الكهربائية مع التعليل

III. أحادي الغليسريد MG نسبة الأكسجين فيه هي: 19.512% و قرينة يوده هي Ii=77.43

1. أحسب الكتلة المولية لأحادي الغليسيرد ثم أحسب عدد الروابط المضاعفة فيه.
2. أستنتج الصيغة العامة للحمض الدهني المكونة لهذا الغليسيريد.
3. إذا علمت أن أكسدة هذا الحمض الدهني أعطى حمض ثنائي الوظيفة و حمض أحادي الوظيفة حيث يتم تعديل 0,47 g من الحمض الثنائي بـ 10ml من NaOH تركيزه 0,5 mol/L.

✍ إستنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني و الغليسيريد الأحادي.

تعطى: $C = 12g/mol$, $H = 1g/mol$, $O = 16g/mol$, $I = 127\ g/mol$, $K = 39\ g/mol$

إنتهى الموضوع الأول

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع الثاني على (03) صفحات (من الصفحة 5 من 7 إلى الصفحة 7 من 7)

التمرين الأول:

I. أمين أولي عطري A كتلته المولية $M_A=93$ g/mol نسبة الأزوت N فيه هي: 15,05 % و نسبة الكربون C فيه هي: 77,42 %.

أ) إستنتج صيغة الأمين العطري. **يعطى:** $N = 14g/mol$ $C = 12g/mol$ $H = 1g/mol$

ب) يمكن تحضير الأمين السابق إنطلاقا من NH_3 و البنزن C_6H_6 و $AlCl_3$ و Cl_2.

- أكتب التفاعلات التي تسمح بتحضير الأمين A .
- أكتب نواتج تفاعل هذا الأمين A مع H_2O

II. إنطلاقا من الأمين A يمكن تحضير مركب حيوي (حمض التيروزين Tyr) وفق سلسلة التفاعلات التالية:

1. $A + CH_3\text{-}CO\text{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} B_{(Para)} + HCl$

2. $B \xrightarrow{Zn/HCl} C$

3. $C \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} D + ..CO_2 + ..H_2O$

4. $D + PCl_5 \longrightarrow E + POCl_3 + HCl$

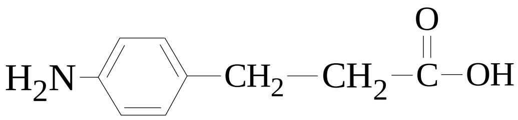
5. $E + CH_3\text{-}MgCl \longrightarrow F + MgCl_2$

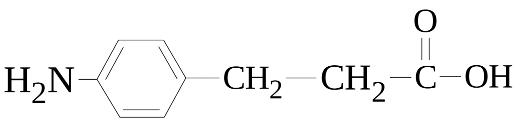
6. $F \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} J$

7. $J \xrightarrow[170°C]{H_2SO_4} G + H_2O$

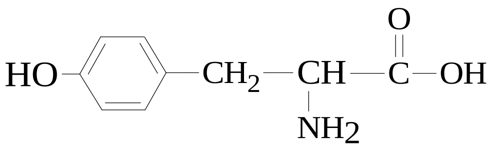
8. $G + HBr \xrightarrow{ROOR} H$

9. $H + Mg \xrightarrow{\text{الإيثر}} I$

10. $I + CO_2 \xrightarrow{H_2O}$ K:  + MgBr(OH)

11.  $+ Cl_2 \longrightarrow L + HCl$

12. $L + HNO_2 \longrightarrow M + N_2 + H_2O$

13. $M + NH_3 \longrightarrow$  + HCl

التيروزين (Tyr)

1. اوجد صيغ المركبات من B إلى M.
2. ماهي القاعدة المتبعة في التفاعل 8 ؟ علل
3. كيف تسمى التفاعلات الأول الثاني و الرابع؟
4. أكتب تفاعل بلمرة المركب K ثم أحسب كتلة البوليمير إذا علمت أن: n=2000.

5. مانوع التماكب الموجود في حمض Tyr؟ علل
6. أكتب الشكلين D و L بإسقاط فيشر لـ Tyr .
7. إذا علمت أن: $pH_i = 5,65$ $pKa_R = 10.07$ $pKa_1 = 2,20$

أ) أحسب pKa_2.

ب) أكتب الصيغ الأيونية لحمض التيروزين Tyr عند تغير مجال pH من 1 إلى 13.

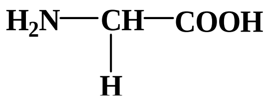
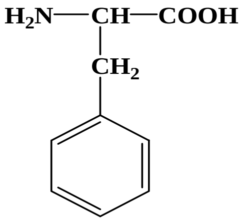
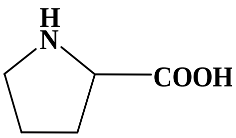
III. يدخل Tyr في تركيب بروتين "كازومورفين" الموجود في جبن الماعز، صيغته: Tyr-Pro-Phe- Gly

أ) أكتب الصيغة نصف المفصلة للبيبتيد؟ و أعط إسمه؟

ب)اكتب صيغة هذا البيبتيد عند:pH=13 .

ج) هل يعطي هذا البيبتيد نتيجة إيجابية مع كزانتوبروتيك؟ علل

يعطى:

الحمض الأميني	الغليسين Gly	فنيل ألانين Phe	البرولين Pro
صيغته			

التمرين الثاني:

I. ليكن التفاعلين التاليين:

$$① \; C_2H_{2(g)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} ====> 2CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \Delta H_1^0 = ?$$

$$② \; C_2H_{2(g)} + \frac{5}{2} O_{2(g)} ====> 2CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \quad \Delta H_2^0 = ?$$

1- أحسب أنطالبي ΔH° للتفاعلين السابقين① و②

علما أن:

$$③ \quad C_2H_{2(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CH_3 - CHO_{(g)} \qquad \Delta H_3^0 = -151 kJ.mol^{-1}$$

$$④ \quad CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_4^0 = -283\, kJ.mol^{-1}$$

$$⑤ \quad 2CH_3 - CHO_{(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} \quad \Delta H_5^0 = -2207 kJ.mol^{-1}$$

2- استنتج قيمة الطاقة الداخلية ΔU للتفاعل ① عند $25°C$. **يعطى:** R=8,314 J/mol.K

3− هل هذا التفاعل ماص للحرارة أم ناشر للحرارة

4- إنطلاقا من المعادلة ③ أوجد أنطالبي تشكل الرابطة $\Delta H_f \left(C=O\right)$

علما أن:

الرابطة	$C-H$	$C \equiv C$	$C-C$	$O-H$
$\Delta H_d \left(kJ/mol\right)$	414	812	348	463

5−أوجد كمية الحرارة اللازمة لإحتراق $m = 3,5\,g$ من $CO_{(g)}$

يعطى: $C = 12g/mol$ $O = 16g/mol$

6- أحسب أنطالبي التفاعل ⑤ عند 115°C

يعطى:

المركب	$CH_3\text{-}CHO_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$Cp(J.K^{-1}.mol^{-1})$	55,32	29,5	37,20	33,58

7− إذا علمت أن سرعة تشكل ثاني أكسيد الكربون CO_2 في التفاعل ② هي: $V_{CO_2}=0,25\ mol.L^{-1}.s^{-1}$

- إستنتج سرعة إختفاء V_{O_2} و $V_{C_2H_2}$.

II. يتحول 0,5 mol من غاز مثالي وفق ثلاث تحولات عكوسة : التحول ① **(تحول أديباتيكي)** من a إلى b ، التحول ② من b إلى c، التحول ③ من c إلى a .

$$a \xrightarrow{①} b \xrightarrow{②} c \xrightarrow{③} a$$

	$a \xrightarrow{①}$	$b \xrightarrow{②}$	c
	الحالة (*a*)	الحالة (*b*)	الحالة (*c*)
الضغط (*atm*)	P_a= 1,05	P_b= 1,5	P_c= ?
الحجم (*L*)	V_a= 10,669	V_b= ?	V_c= 7,468
درجة الحرارة (*K*)	T_a= ?	T_b= 292,42	T_c= 273

1. أكمل الجدول السابق.

2. مانوع التحوليين ③ و ②

3. مثل على منحنى $P=f(V)$ للتحولات الثلاثة ① ، ② و ③

4. أحسب w و Q لكل التحولات.

5. أحسب ΔU لكل تحول من التحولات الثلاث ثم إستنتج ΔU الكلية.

يعطى: $C_P=36\ J/mol.K$ $1atm=1,013\times10^5 Pa$ $R=8,314\ J/mol.K$

التمرين الثالث:

لتكن التفاعلات التالية:

1. $(A) + H_2 \xrightarrow{Ni} (B)$

2. $(A) + n\ I_2 \longrightarrow (C)$

3. $(A) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (D)+ (E)+ (F)$

1. أوجد صيغ المركبات: A، B، C، D، E و F علما أن:

- قرينتي الحموضة واليود للمركب (A) هما على التوالي: $I_i = 164,93$, $Ia = 181,81$.
- تفاعل المركب (D) مع الإيثانول: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$ يعطي: $CH_3-(CH_2)_6-COO-CH_2-CH_3$
- المركب (F) نسبة الأكسجين فيه هي: 34,04 %

2. ما نوع التفاعل رقم 1؟ وما الهدف الصناعي منه؟

تعطى: $C=12g/mol$ $H=1g/mol$ $O=16g/mol$ $I=127\ g/mol$ ، $K=39\ g/mol$

إنتهى الموضوع الثاني

عناصر إجابة (الموضوع الأول)

التمرين الأول:

I. ① إيجاد صيغة المركب A .

$$d = \frac{M}{29} \Rightarrow M = d \times 29 \qquad M = 1,93 \times 29 = 56\, g/mol$$

$$C_nH_{2n} : 12n + 2n = 56 \qquad 14n = 56 \Rightarrow n = 4 \qquad C_4H_8$$

$C_4H_8 \longrightarrow$ $H_3C-CH=CH-CH_3$; $H_2C=CH-CH_2-CH_3$; $H_3C-C(CH_3)=CH_2$

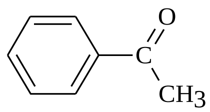
② المركب D يتفاعل مع DNPH و لا يرجع محلول فهلينغ إذن: D سيتون

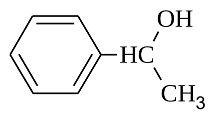
(D): $H_3C-CO-CH_3$ (A): $H_3C-C(CH_3)=CH_2$ (E): H_3C-CH_2-COOH

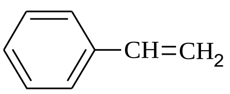
(C): $H_3C-CH=CH-CH_3$ (F): $H_3C-COOH$ (B): $H_2C=CH-CH_2-CH_3$

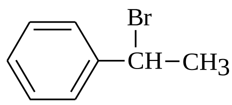
II. ① إيجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: H،G ،I،J،K،L، و M .

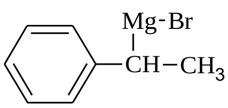
(G): $H_3C-CO-Cl$

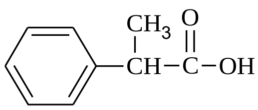
(H): 

(I): 

(J): 

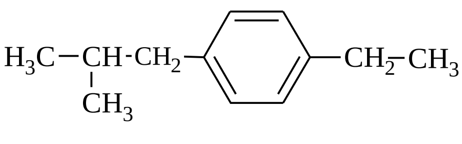
(K): 

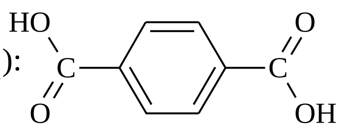
(L): 

(M): 

(N): $H_3C-CH(CH_3)-CH_2-Cl$

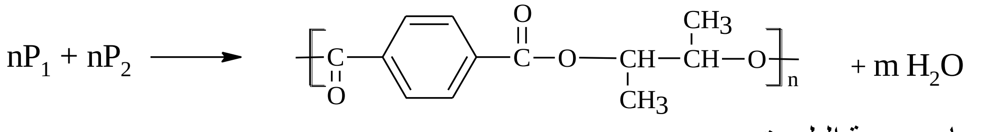
② أ) صيغ المركبات R ،P_1 و P_2

(R): 

(P_1): 

(P_2): $H_3C-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$

ب) تفاعل البلمرة



ج) حساب درجة البلمرة

$$n = \frac{M_{Poly}}{M_{mono}}$$

$$M_{Mono} = (12\times12) + (12\times1) + (16\times4) = 220\, g/mol$$

$$n = \frac{660\times10^3}{220} = 3000$$

التمرين الثاني:

I.

1. حساب الأنطالبي المعياري لتشكل اليوريا.

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{(produits)} - \sum \Delta H_{(reactif)}$$

$$\Delta H_r = \Delta H_f^0(CH_4N_2O_{(s)}) + \Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) - 2\ \Delta H_f^0(NH_{3_{(g)}}) - \Delta H_f^0(CO_{2_{(g)}})$$

$$\Delta H_f^0(CH_4N_2O_{(s)}) = \Delta H_r - \Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) + 2\ \Delta H_f^0(NH_{3_{(g)}}) + \Delta H_f^0(CO_{2_{(g)}})$$

$$\Delta H_f^0(CH_4N_2O_{(s)}) = -132 + 286 + 2(-46) - 393$$

$$\Delta H_f^0(CH_4N_2O_{(s)}) = -331\,kJ/mol$$

2. أ) موازنة معادلة الإحتراق.

$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_{2(S)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} + N_{2(g)}$$

ب) حساب أنطالبي إحتراق اليوريا:

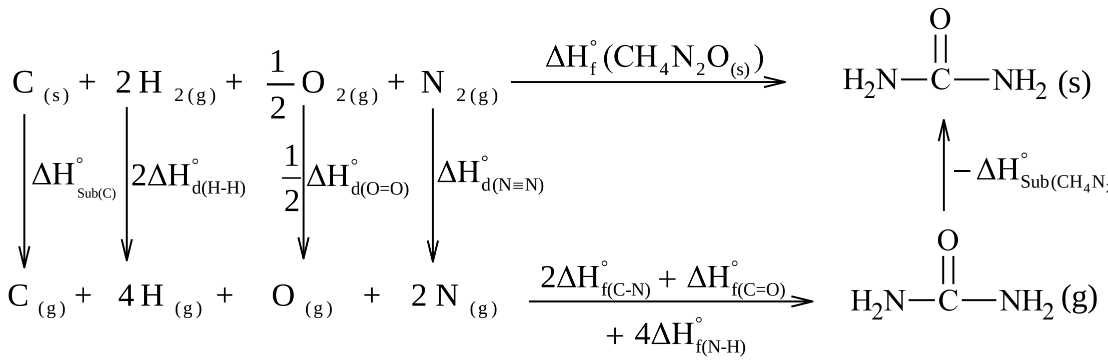
$$\Delta H_{comb} = \sum \Delta H_{(produits)} - \sum \Delta H_{(reactif)}$$

$$\Delta H_{comb} = 2\ \Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) + \Delta H_f^0(CO_{2_{(g)}}) - \Delta H_f^0(CH_4N_2O_{(s)})$$

$$\Delta H_{comb} = 2\,(-286) + (-393) - (-331)$$

$$\Delta H_{comb} = -634\,kJ/mol$$

3. كتابة معادلة تشكل الصلبة:



- حساب أنطالبي تصعيد اليوريا:

$$\Delta H_f^0(CH_4N_2O_{(s)}) = \Delta H^\circ_{Sub(C)} + 2\Delta H^\circ_{d(H\text{-}H)} + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{d(O=O)} + \Delta H^\circ_{d(N\equiv N)} + 2\Delta H^\circ_{f(C\text{-}N)} + \Delta H^\circ_{f(C=O)} + 4\Delta H^\circ_{f(N\text{-}H)} - \Delta H^\circ_{Sub(CH_4N_2O_{(s)})}$$

$$\Delta H^\circ_{Sub(CH_4N_2O_{(s)})} = \Delta H^\circ_{Sub(C)} + 2\Delta H^\circ_{d(H\text{-}H)} + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{d(O=O)} + \Delta H^\circ_{d(N\equiv N)} + 2\Delta H^\circ_{f(C\text{-}N)} + \Delta H^\circ_{f(C=O)} + 4\Delta H^\circ_{f(N\text{-}H)} - \Delta H_f^0(CH_4N_2O_{(s)})$$

$$\Delta H^\circ_{Sub(CH_4N_2O_{(s)})} = 717 + 2(436) + 0,5(498) + 940 + 2(-292) - 810 + 4(-390) + 331$$

$$\Delta H^\circ_{Sub(CH_4N_2O_{(s)})} = 155\,kJ/mol$$

4. حساب الكتلة اللازمة للإحتراق:

$$\Delta H^{\circ}_{comb} = \frac{Q}{n} \qquad n = \frac{Q}{\Delta H^{\circ}_{comb}} = \frac{-66,57}{-634} \Rightarrow n=0,105\,mol$$

$$M_{Ureè} = 12+4+14\times 2+16 = 60\,g/mol \qquad n=\frac{m}{M} \Rightarrow m = 60\times 0,105 = 6,3\ g$$

5. حساب درجة الحرارة اللازمة للإحتراق:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p.dT \quad , \quad \Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p.\Delta T$$

$$\Delta C_p = \left(\sum C_{p(produits)} - \sum C_{p(reactif)}\right) = (C_{p(CO_{2(g)})} + 2C_{p(H_2O_{(l)})} + C_{p(N_{2(g)})}) - (C_{p(CH_4N_2O_{(g)})} + \frac{3}{2}C_{p(O_{2(g)})})$$

$$\Delta C_p = (37,45 + 2\times 75,24 + 29,12) - (93 + \frac{3}{2}\times 29,37)$$

$$\Delta C_p = 79,995\ J/mol.K$$

$$-628,80 = -634 + 79,995\times 10^{-3}\times \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{-628,80+634}{79,995\times 10^{-3}} = 65\,K°$$

$$\Delta T = T-298 = 65 \Rightarrow T = 298+65 \Rightarrow T = 363\,°K \qquad T = 90\,°C$$

II. 1) كتابة معادلة إنصهار الماء الجليدي:

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_{fus} = 6,01\ kJ/mol$$

2) حساب الحرارة النوعية L_{fus}

$$\left.\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{comb} &= \frac{Q}{n} \\ Q &= m.L_{fus} \\ n &= \frac{m}{M} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{comb} = \frac{m.L_{fus}}{n}$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{comb} &= \frac{m.L_{fus}}{m/M_{H_2O}} \\ \Delta H^{\circ}_{comb} &= M_{H_2O}.L_{fus} \end{aligned}\right\} \Rightarrow L_{fus} = \frac{\Delta H^{\circ}_{comb}}{M_{H_2O}}$$

$$L_{fus} = \frac{\Delta H^{\circ}_{comb}}{M_{H_2O}} = \frac{6.01\times 10^3}{18} \Rightarrow L_{fus} = 333,88\,J/g$$

أ) إستنتاج قيمة الحرارة النوعية

$$\sum Q = Q_{(eau+Cal)} + Q_{glace} + Q_{fus} = 0$$

$$(Ccal + m_{eau}.c_{eau})\Delta T_1 + m_{glace}.c_{eau}\Delta T_2 + m_{glace}.L_{fus} = 0$$

$$L_{fus} = \frac{-(Ccal + m_{eau}.c_{eau})\Delta T_1 - m_{glace}.c_{eau}\Delta T_2}{m_{glace}}$$

$$L_{fus} = \frac{-(125+120\times 4,185)(-5,94) - 9\times 4,185\times 19,06}{9}$$

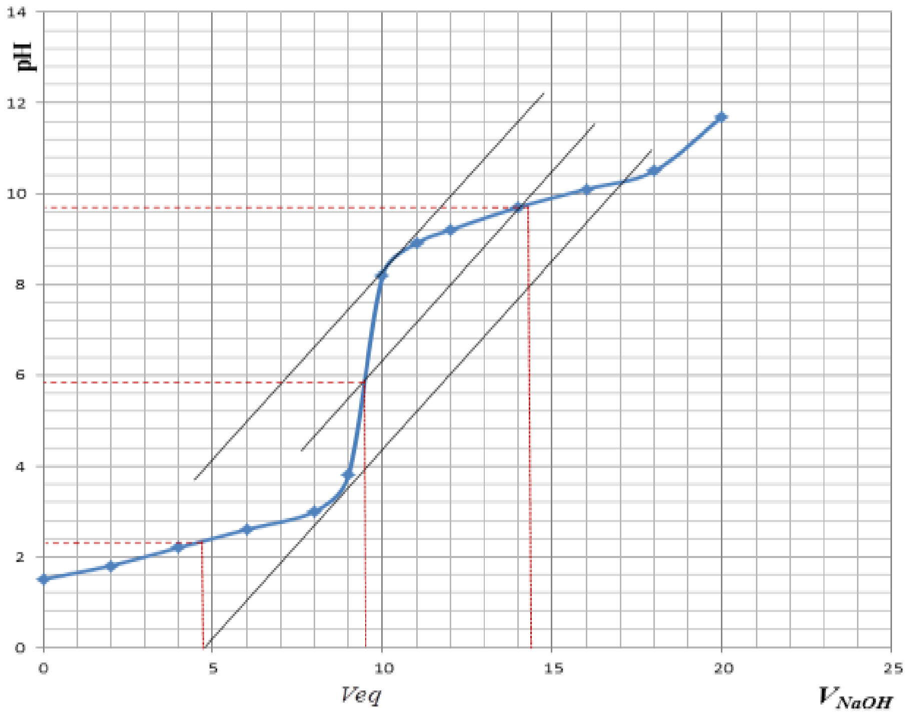
$$L_{fus} = 334,18\,J/g$$

- نستنتج أن القيمة التجريبية مقاربة للقيمة النظرية.

التمرين الثالث:

I. معايرة حمض بـ NaOH

.1 رسم المنحنى البياني: $pH = f(V_{NaOH})$

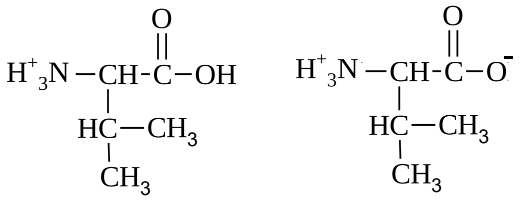


.2 تعيين بيانيا قيم pHi , pKa_1 , pKa_2

- من المنحنى البياني: $pHi = 5,8$, $pKa_1 = 2,27$, $pKa_2 = 9,5$

.3 إسم الحمض الأميني : الفالين Val .

.4 صيغة الحمض عند $pH = pKa_1$

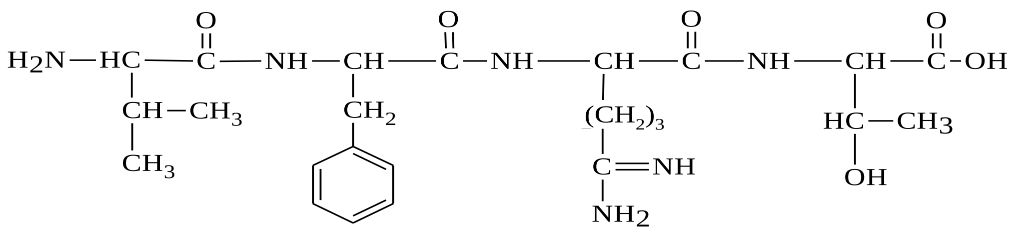


50 %   50%

.II (1 الصيغة نصف المفصلة للبيبتيد P و إسمه.

- الحمض الأول: Val .
- الحمض الثاني هو Phe لأنه إيجابي مع كزانتوبروتيك
- الحمض الأميني الأخير: يتجه نحو القطب الموجب إذن $pHi \prec 8$ الحمض الأميني هو التريونين Thr.
- الحمض الثالث: هو الحمض المتبقي الأرجنين Arg .

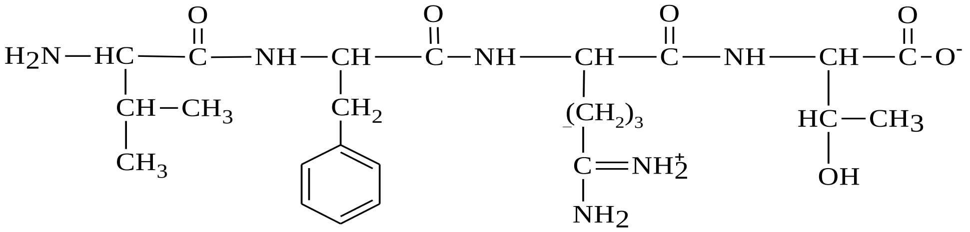
✍ صيغة البيبتيد:



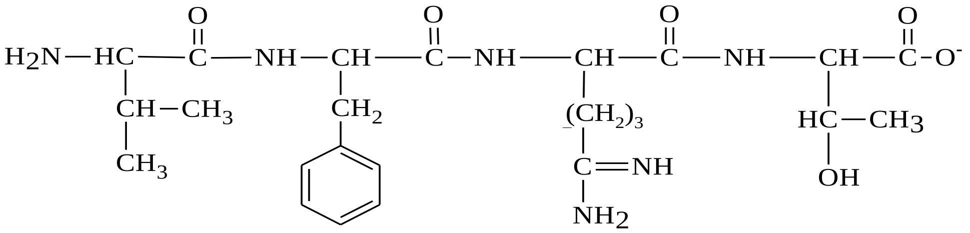
إسمه: فاليل فنيل ألانيل أرجينيل تريونين

2) كتابة صيغة الببتيد عند: pH=10 و pH=13

- pH=10

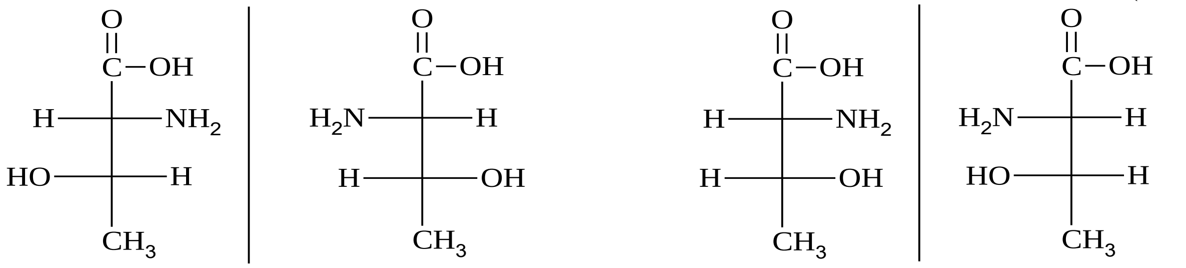


- pH=13



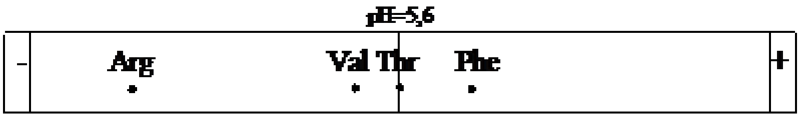
3) نعم يمكن الكشف عن الببتيد بكاشف بيروري بسبب وجود روابط ببتيدية.

4) تمثيل Thr بإسقاط فيشر.



D L D L

5) مواقع الأحماض عند: pH=5,6



.III

1. حساب الكتلة المولية لأحادي الغليسيريد:

$$\left.\begin{array}{l} M \longrightarrow 100\% \\ 16\times4 \longrightarrow 19,512\% \end{array}\right\} \Rightarrow M=\frac{16\times4\times100}{9,512}=328\,g/mol$$

$$\left.\begin{array}{l} 1mol(MG) \longrightarrow n\,mol\,(I_2) \\ 328 \longrightarrow n\times254 \\ 100 \longrightarrow 77,43 \end{array}\right\} \Rightarrow n=\frac{328\times77,43}{254\times100}= 1$$

2. إستنتاج صيغة الحمض المكونة للغليسيريد:

$$M_{AG}+M_{Gly}=M_{MG}+M_{H_2O} \Rightarrow M_{AG}=M_{MG}+M_{H_2O}-M_{Gly}$$

$$M_{AG}=328+18-92 \Rightarrow M_{AG}=254\,g/mol$$

$$C_nH_{2n-2}O_2=254 \Rightarrow 14n+30=254 \Rightarrow n=16$$

$$C_{16}H_{30}O_2$$

3. إستنتاج صيغة الحمض الدهني و أحادي الغليسيريد.

$$HOOC-(CH_2)_n-COOH + 2\,NaOH \Rightarrow \; n_{acide} = \frac{n_{KOH}}{2} \Rightarrow \; \frac{m}{M} = \frac{C \times V}{2}$$

$$M = \frac{2 \times m}{C_{KOH} \times V_{KOH}} \Rightarrow M = \frac{2 \times 0{,}47}{0{,}5 \times 10 \times 10^{-3}} \Rightarrow M = 188\,g/mol$$

$45+14n+45=188 \;\Rightarrow\; n=7 \;\Rightarrow HOOC-(CH_2)_7-COOH$ $\qquad C16:1\Delta^9$

$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

✍ صيغة الغليسيريد الأحادي:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3 \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

إنتهى الموضوع الأول

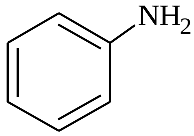
عناصر إجابة (الموضوع الثاني)

التمرين الأول:

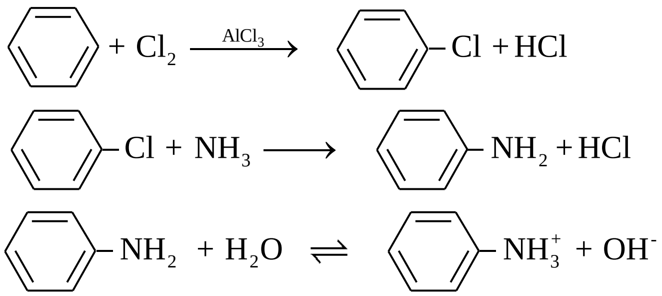
I. أ) إيجاد صيغة المركب A:

$$C_xH_y-NH_2 \Rightarrow \frac{93}{100}=\frac{12x}{77,42} \Rightarrow x=6$$

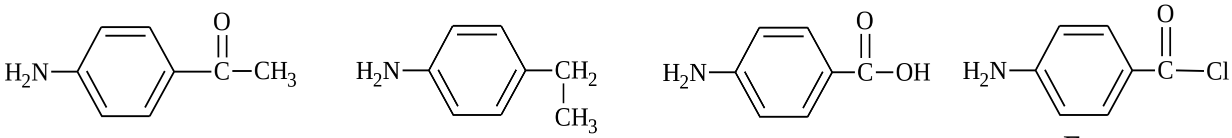
$$(12\times6)+14+(y+2)=93 \Rightarrow y=5 \qquad A{:}C_6H_5-NH_2$$



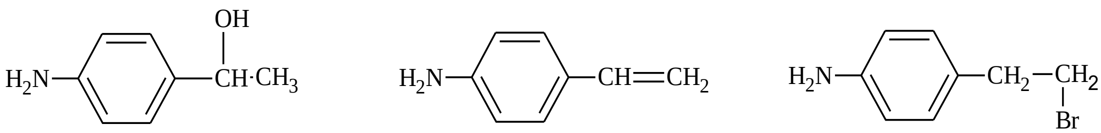
ب) كتابة التفاعلات: تحضير الأمين إنطلاقا من البنزن:



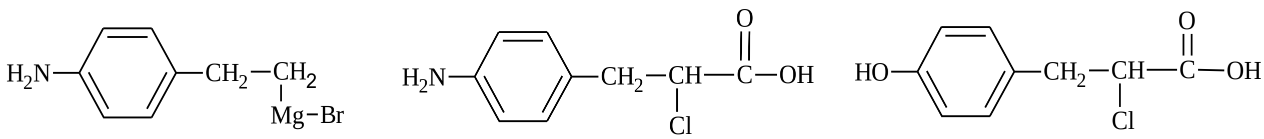
II. إيجاد صيغ المركبات من D إلى M.



B　C　D　E



J　G　H

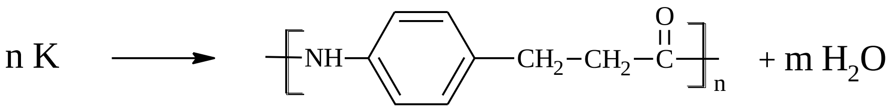


I　L　M

.2 فعل كراش (عكس ماركونيكوف بسبب وجود uv) H يتصل بالكربون الأقل هدرجة.

.3 التفاعل ① : أسيلة.　　التفاعل ② : إرجاع كليمنسن.　　التفاعل ④ : هلجنة الحمض

.4 تفاعل البلمرة:



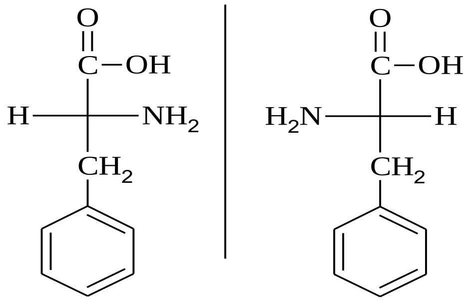
✍ حساب الكتلة المولية للبوليمير:

$$n=\frac{M_{Poly}}{M_{mono}} \quad , \quad M_{Mono}=(12\times9)+(9\times1)+16+14 \Rightarrow M_{Mono}=147\,g/mol$$

$$M_{Poly}=n\times M_{mono} \Rightarrow M_{Poly}=147\times2000 \Rightarrow M_{Poly}=294000\,g/mol$$

5. يحتوي على تماكب ضوئي لوجود كربون لا متناظر.

6. تمثيل فيشر للتيروزين:

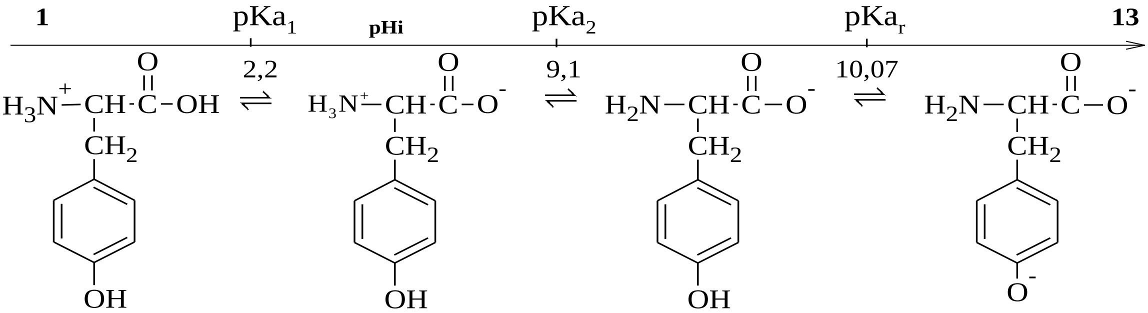


D L

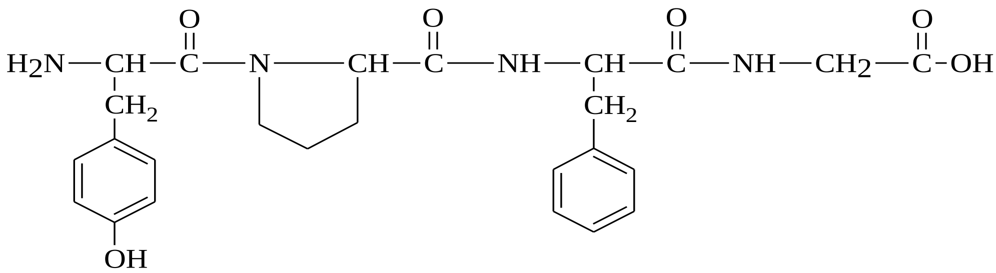
7. أ) حساب pKa_2.

$$pHi=\frac{pKa_1+pKa_2}{2} \Rightarrow pKa_2 = 2pHi\text{-}pKa_1 \qquad pKa_2 = 2\times 5,65\text{-}2,2 \Rightarrow pKa_2 = 9,1$$

ب) كتابة الصيغ الأيونية لـ Tyr عند تغير pH من 1 إلى 13.

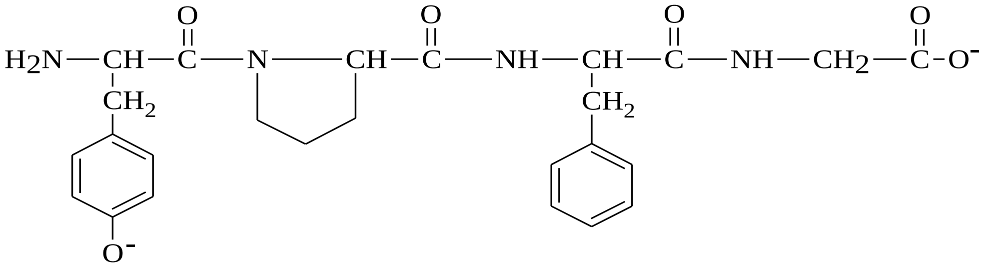


.III أ) كتابة صيغة الببتيد:



إسمه: تيروزيل بروليل فنيل ألانيل غليسين

ب) صيغة هذا الببتيد عند : pH=13



ج) نعم يعطي هذا الببتيد نتيجة إيجابية مع كزانتوبروتيك لأنه يحتوي على حمض أميني عطري.

التمرين الثاني:

I.

1. حساب أنطالبي التفاعل ①:

$$
\begin{array}{llr}
C_2H_{2(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CH_3CHO_{(g)} & & \Delta H_3^0 \\
2CO_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{(g)} + O_{2\,(g)} & & -2\,\Delta H_4^0 \\
CH_3CHO_{(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} & & \frac{1}{2}\Delta H_5^0 \\
\hline
C_2H_{2(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{(g)} + H_2O_{(g)} & & \Delta H_1^0
\end{array}
$$

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_3^0 - 2\,\Delta H_4^0 + \frac{1}{2}\Delta H_5^0 \Rightarrow \Delta H_1^0 = -151 - 2(-283) + \frac{1}{2}(-2207)$$

$$\Delta H_1^0 = -688,5\,kJ/mol$$

حساب أنطالبي التفاعل ② :

$$
\begin{array}{llr}
C_2H_{2(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{(g)} + H_2O_{(g)} & & \Delta H_1^0 \\
2CO_{(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} & & 2\Delta H_4^0 \\
\hline
C_2H_{2(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} & & \Delta H_2^0
\end{array}
$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + 2\,\Delta H_4^0 \Rightarrow \Delta H_2^0 = -688,5 + 2(-283)$$

$$\Delta H_2^0 = -1254,5\ kJ/mol$$

2. حساب الطاقة الداخلية للتفاعل ①:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$$

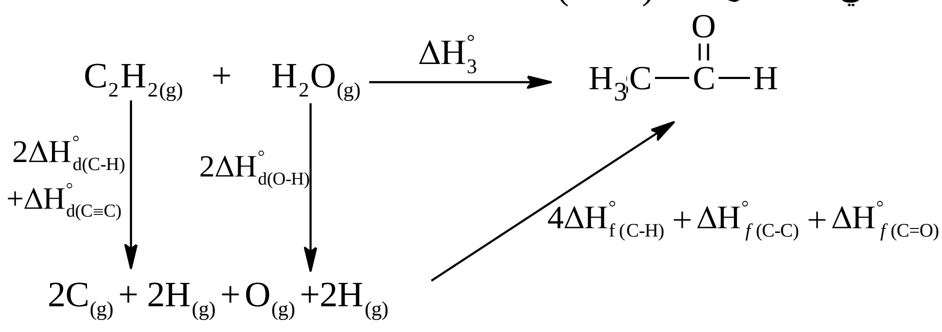
$$\Delta n_g = 3 - (\frac{3}{2} + 1) = \frac{1}{2}\,mol$$

$$\Delta U = -688,5 - (\frac{1}{2} \times 8,314 \times 10^{-3} \times 298)$$

$$\Delta U = -689,73\,kJ$$

3. التفاعل ناشر للحرارة لأن الطاقة سالبة.

4. حساب أنطالبي تشكل الرابطة (C=O) :



$$\Delta H_3^0 = 2\Delta H^\circ_{d(C-H)} + \Delta H^\circ_{d(C\equiv C)} + 2\Delta H^\circ_{d(O-H)} + 4\Delta H^\circ_{f\,(C-H)} + \Delta H^\circ_{f\,(C-C)} + \Delta H^\circ_{f\,(C=O)}$$

$$\Delta H^\circ_{f\,(C=O)} = \Delta H_3^0 - 2\Delta H^\circ_{d(C-H)} - \Delta H^\circ_{d(C\equiv C)} - 2\Delta H^\circ_{d(O-H)} - 4\Delta H^\circ_{f\,(C-H)} - \Delta H^\circ_{f\,(C-C)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{f\,(C=O)} = -151 - 2(463) - 812 + 2(414) + 348$$
$$\Delta H^{\circ}_{f\,(C=O)} = -713\,\text{kJ/mol}$$

.5 حساب كمية الحرارة اللازمة لإحتراق $m = 3,5\,g$ من $CO_{(g)}$

$$\left.\begin{array}{l} \Delta H^0_4 = \dfrac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H^0_4 \times n \\ M_{(CO)} = 12 + 16 = 28\,g/mol \\ n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{3,5}{28} = 0,125\,mol \end{array}\right\} \Rightarrow Q = -283 \times 0,125 = -35,375\,kJ$$

.6 أحسب أنطالبي التفاعل ⑤ عند $115°C$

$$\Delta H_{115} = \Delta H_{25} + \int_{298}^{T} \Delta C_p.dT \quad , \quad \Delta H_{115} = \Delta H_{25} + \Delta C_p.\Delta T$$
$$\Delta C_p = \left(\sum C_{p(produits)} - \sum C_{p(reactif)}\right)$$
$$\Delta C_p = (4C_{p(CO_{2(g)})} + 4C_{p(H_2O_{(g)})}) - (2C_{p(CH_3CHO_{(g)})} + 5C_{p(O_{2(g)})})$$
$$\Delta C_p = (4 \times 37,2 + 4 \times 33,58) - (2 \times 55,32 + 5 \times 29,5)$$
$$\Delta C_p = 24,98\ \ J/mol.K \qquad \Delta T = 115 - 25 = 90\,k$$
$$\Delta H^{\circ}_{115} = -2207 + (24,98 \times 10^{-3} \times 90)$$
$$\Delta H^{\circ}_{115} = -2204,75\,kJ/mol$$

.7 حساب سرعة إختفاء V_{O_2} و $V_{C_2H_2}$.

$$V_t = V_{C_2H_2} = \frac{2}{5} V_{O_2} = \frac{1}{2} V_{CO_2} \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} V_{O_2} = \dfrac{5}{4} V_{CO_2} = \dfrac{5}{4} \times 0,25 = 0,3125\,mol.L^{-1}.s^{-1} \\ V_{C_2H_2} = \dfrac{1}{2} V_{CO_2} = \dfrac{1}{2} \times 0,25 = 0,125\,mol.L^{-1}.s^{-1} \end{array}\right.$$

.II

.1 إكمال الجدول:

$$a \xrightarrow{①} b \xrightarrow{②} c$$

	الحالة (*a*)	الحالة (*b*)	الحالة (*c*)
الضغط (atm)	P_a= 1,05	P_b= 1,5	**P_c= 1,5**
الحجم (L)	V_a= 10,669	**V_b= 8**	V_c= 7,468
درجة الحرارة (K)	**T_a= 273**	T_b= 292,42	T_c= 273

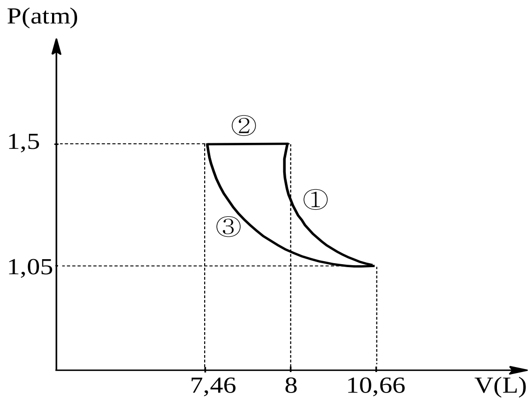
$$P_aV_a = nRT_a \Rightarrow T_a = \frac{1,05\times1,013\times10^5\times10,669\times10^{-3}}{0,5\times8,314}\Bigg\} \Rightarrow T_a = 273\,K$$

$$P_bV_b = nRT_b \Rightarrow V_b = \frac{0,5\times8,314\times292,42}{1,5\times1,013\times10^5} = 8\times10^{-3}\,m^3\Bigg\} \Rightarrow V_b = 8\,L$$

$$P_cV_c = nRT_c \Rightarrow P_c = \frac{0,5\times8,314\times273}{7,468\times10^{-3}} = 151963,1762\ pa\Bigg\} \Rightarrow P_c = 1,5\,atm$$

.2 نوع التحول ② تحول: عند ضغط ثابت (isobare)
نوع التحول ③ تحول:عند درجة حرارة ثابتة (isotherme)

.3 تمثيل التحولات على منحنى : $P = f(V)$



.4 التحول ①: **تحول أديباتيكي.**

$$\left.\begin{aligned} &Q = 0 \Rightarrow \Delta U_{①} = W_{①} = n.C_v.\Delta T\\ &C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R\\ &C_v = 36 - 8,314\\ &C_v = 27,686\,J/mol.K \end{aligned}\right\} \Rightarrow W_{①} = 0,5\times27,686\times(292,42-273) = 268,83\,J$$

التحول ② **: تحول عند ضغط ثابت.**

$$\left.\begin{aligned} &W_{②} = -P(V_C - V_B) = -n.R(T_C - T_B)\\ &W_{②} = -0,5\times8,314\times(273-292,42) \end{aligned}\right\} \Rightarrow W_{②} = 80,728\,J$$

$$Q_P = n.C_P.\Delta T = 0,5\times36\times(273-292,42)\} \Rightarrow Q_P = -349,56\ J$$

التحول ③ **: تحول عند درجة حرارة ثابتة.**

$$\left.\begin{aligned} &W_{③} = n.R.T.\ln\left(\frac{V_c}{V_a}\right)\\ &W_{③} = 0,5\times8,314\times273\times\ln\left(\frac{7,468}{10,669}\right) \end{aligned}\right\} \Rightarrow W_{③} = -404,82\,J$$

$$Q = -W_{③} = 404,82\,J$$

5. حساب الطاقة الداخلية ΔU لكل تحول .

- التحول ①: $\Delta U_{①}=W_{①}=268,83\ J$
- التحول ②: $\Delta U_{②}=W_{②}+Q_P \Rightarrow \Delta U_{②}=80,728-349,56 \Rightarrow \Delta U_{②}=-268,83\,J$
- التحول ③: $\Delta U_{③}=0$

✍ الطاقة الكلية ΔU: $\Delta U_{①}+\Delta U_{②}+\Delta U_{③}=268,83-268,83+0=0\,J$

التمرين الثالث:

1. إيجاد صيغة المركبات من A إلى F .

- صيغة المركب A :

$$\left.\begin{array}{l}1mol(A)\longrightarrow 1mol(KOH)\\ M_{(A)}\longrightarrow 56\times10^3\\ 1\longrightarrow 181,81\end{array}\right\}\Rightarrow M_{(A)}=\frac{56\times10^3\times1}{181,81}=308\ g/mol$$

$$\left.\begin{array}{l}1mol(A)\longrightarrow n\,mol(I_2)\\ 308\longrightarrow n\times254\\ 100\longrightarrow 164,93\end{array}\right\}\Rightarrow n=\frac{308\times164,93}{254\times100}=2$$

$$\left.\begin{array}{l}A:\ C_nH_{2n-4}O_2\\ 14n+28=308\end{array}\right\}\Rightarrow n=20 \Rightarrow C_{20}H_{36}O_2$$

- صيغة المركب D : $D: CH_3-(CH_2)_6-COOH$
- صيغة المركب F :

$$\left.\begin{array}{l}F: HOOC-(CH_2)_n-COOH\\ \frac{M}{100}=\frac{16\times4}{34,04}\Rightarrow M=188\,g/mol\\ 45+14n+45=188\Rightarrow n=7\end{array}\right\} F: HOOC-(CH_2)_7-COOH$$

- صيغة المركب E:

$$A: CH_3-(CH_2)_6-CH=CH-(CH_2)_X-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$
$$15+(14\times13)+14x+(13\times4)+45=308 \Rightarrow 14x=308-294=1$$
$$E:\ HOOC-CH_2-COOH$$

إذن الصيغة نصف المفصلة لـ A هي:

$$A: CH_3-(CH_2)_6-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

- صيغة المركب B:

$$A+2\,H_2 \xrightarrow{Ni} B:\ CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$$

- صيغة المركب C:

$$A+2I_2\longrightarrow C:\ CH_3-(CH_2)_6-\underset{I}{CH}-\overset{I}{CH}-CH_2-\underset{I}{CH}-\overset{I}{CH}-(CH_2)_7-COOH$$

2. نوع التفاعل الأول هو هدرجة.

- الهدف منه الحصول على مادة دهنية صلبة.

إنتهى الموضوع الثاني